

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
22. Januar 2004 (22.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/006684 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A22C 13/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007586

(22) Internationales Anmeldedatum:  
14. Juli 2003 (14.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 31 811.5 15. Juli 2002 (15.07.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): KALLE GMBH & CO. KG [DE/DE]; Rheingaus-  
trasse 190-196, 65203 Wiesbaden (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HAMMER, Klaus-Di-  
eter [DE/DE]; An der Hasenquelle 25, 55120 Mainz (DE).  
KÖNIG, Martina [DE/DE]; Winzerstrasse 3, 65207 Wies-  
baden (DE). GROLIG, Gerhard [DE/DE]; Gartenstrasse  
6, 64546 Mörfelden-Walldorf (DE).

(74) Anwälte: PLATE, Jürgen usw.; Patentanwaltskanzlei  
Zounek, Rheingaustrasse 190-196, 65203 Wiesbaden  
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

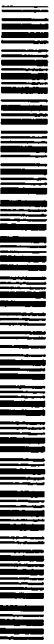
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: READY-TO-FILL PRE-MOISTENED ANTIMICROBIAL POLYMER-BASED FOODSTUFF WRAPPER

(54) Bezeichnung: FÜLLFERTIG VORBEFEUCHTETE, ANTIMIKROBIELL AUSGERÜSTETE NAHRUNGSMITTEL-  
HÜLLE AUF POLYMERBASIS

(57) Abstract: The invention relates to a ready-to-fill antimicrobial flexible-hose-shaped, polymer-based single or multi-layered  
foodstuff wrapper, containing a para-hydroxy-benzoic acid-alkyl ester containing 1-10 carbon atoms in the alkyl part and/or a salt  
thereof in addition to, optionally, another antimicrobially active agent, especially an agent which reduces the water activity, i.e. the  
 $a_w$ -value. Said wrapper is preferably used as a sausage casing.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine füllfertig vorbefeuchtete, antimikrobiell ausgerüstete, schlauchförmige, ein-  
oder mehrschichtige Nahrungsmittelhülle auf Polymerbasis, die als antimikrobiell wirksamen Bestandteil ein para-Hydroxy-benzo-  
säure-alkylester mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen im Alkylteil und/oder ein Salz davon enthält sowie ggf. ein weiteres antimikrobiell  
wirksames Mittel, insbesondere eines, das die Wasseraktivität, d.h. den  $a_w$ -Wert, vermindert. Diese Hülle wird bevorzugt als Wurst-  
hülle eingesetzt.



WO 2004/006684 A1

Füllfertig vorbefeuchtete, antimikrobiell ausgerüstete Nahrungsmittelhülle auf Polymerbasis

5 Die Erfindung betrifft eine füllfertig vorbefeuchtete, antimikrobiell ausgerüstete, schlauchförmige, ein- oder mehrschichtige Nahrungsmittelhülle auf Polymerbasis. Sie betrifft ferner die Verwendung dieser Hülle als künstliche Wursthülle.

10 Bekannt sind ein- und mehrschichtige Nahrungsmittelhüllen aus den verschiedensten Materialien. Weit verbreitet sind Hüllen auf der Basis von Kollagen, von (regenerierter) Cellulose, von Polyamid, Polyolefin oder anderen (synthetischen) Polymeren sowie Gemischen daraus. Künstliche Wursthüllen werden allgemein unmittelbar vor dem Füllen gewässert, um sie geschmeidiger und dehnbarer zu machen. Das Wässern ist nicht nur sehr aufwendig, sondern auch hygienisch außerordentlich bedenklich, denn durch das Wässerungsbad  
15 ist eine Kontamination mit den verschiedensten Keimen möglich. Darüber hinaus ist bei der üblichen Wässerungszeit von etwa 15 bis 30 min eine gleichmäßige Diffusion des Wassers über den gesamten Querschnitt der Hülle nicht zu erreichen.

20 Alternativ dazu werden füllfertig vorbefeuchtete Hüllen angeboten. Das sind häufig Cellulosehydrathüllen mit einem Feuchtigkeitsanteil von etwa 20 bis 35 Gew.-%. Um ein Austrocknen bei Lagerung und Transport zu verhindern, werden die Hüllen mit einer wasserdampfdichten Verpackung versehen. Wenn bei der Herstellung und Verpackung keine absolut sterilen Bedingungen  
25 eingehalten wurden, können die vorbefeuchteten Hüllen mit Bakterien, Pilzen, Hefen oder anderen Mikroorganismen kontaminiert sein, die dann später ideale Wachstumsbedingungen vorfinden, besonders wenn die Hüllen bei höheren Umgebungstemperaturen gelagert werden. Das Resultat sind dann beispielsweise unerwünschte Schimmelflecken. Schimmelpilze bilden zudem cellulytische Enzyme, die die Cellulosehüllen selbst angreifen und letztendlich zer-  
30

stören können. Es wurde daher nach Wegen gesucht um die unerwünschte Ausbreitung von Mikroorganismen auf den vorbefeuchteten Hüllen zu verhindern.

- 5 Eine solche Methode ist in der US-A 4 867 204 (= DE-A 27 21 427) offenbart. Gemäß dieser Methode wird das Wachstum der Mikroorganismen durch ein wasserlösliches antimykotisches Mittel verhindert. Das antimykotische Mittel ist vorzugsweise Propylenglykol, Kalium-, Natrium- oder Calciumpropionat, Kalium-, Natrium- oder Calciumsorbat, Propionsäure oder ein niederer Alkyl-  
10 ester der *para*-Hydroxy-benzoesäure.

- Aus der DE-A 195 40 082 sind konditionierte, d.h. füllfertig vorbefeuchtete schlauchförmige Nahrungsmittelhüllen auf Basis von Kunststoffen, wie Poly-  
15 amiden, Polyestern oder Mischungen daraus, bekannt. Diese sogenannten Polymerhüllen sind vorzugsweise zu Raupen gerafft und von einer wasserdampfundurchlässigen Umverpackung umgeben. Um eine Verkeimung mit Mikroorganismen während der Lagerung zu verhindern, kann das zum Konditionieren der Hülle verwendete Wasserbad ein Konservierungsmittel  
20 enthalten. Das ist bevorzugt eine Mineralsäure, wie Salzsäure oder Phosphorsäure, oder eine organische Säure, wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Citronensäure oder Ascorbinsäure. Der Anteil an Säure in dem Bad beträgt allgemein 0,1 bis 10 Gew.-%, der pH-Wert des Bades dementsprechend etwa 0 bis 5. Die Hülle befindet sich  
25 mindestens 15 Minuten in diesem Bad. Vor der Konditionierung mit der wäßrigen sauren Phase kann die Hülle noch mit einer Ölemulsion behandelt werden. Die genannten Konservierungsmittel haben in akzeptabler Konzentration keinen zuverlässigen Effekt. Das wird darauf zurückgeführt, daß die genannten Säuren mit dem Polyamid des Hüllenmaterials langsam reagieren, wodurch sich der pH-Wert erhöht und die Wirkung der Konservierungsmittel  
30 nachläßt. Bei höherer Dosierung wiederum beeinflussen die Säuren das Brät negativ (Geschmack, Koagulation).

In der DE-A 198 60 142 sind füllfertig konditionierte, mehrschichtige, biaxial ver-  
streckte Schlauchfolien auf Polyamidbasis offenbart. Konditioniert werden die  
Schlauchfolien durch Besprühen mit Wasser, dem gegebenenfalls ein übliches  
Fungizid, beispielsweise eine quaternäre Ammoniumverbindung, und/oder ein  
5 übliches Konservierungsmittel zugesetzt sein kann. Besprüht werden vorzugs-  
weise beide Seiten der Schlauchfolien.

Aus diesen Mängeln ergab sich die technische Aufgabe, füllfertig vorbe-  
feuchtete schlauchförmige Kunststoffhüllen zur Verfügung zu stellen, die zu-  
verlässig und dauerhaft konserviert sind, ohne daß das zur Konservierung  
10 verwendete Mittel das Hüllenmaterial angreift oder das später eingefüllte  
Nahrungsmittel negativ beeinflusst. Das Mittel soll zudem ein breites Wirkungs-  
spektrum haben, d.h. möglichst gegen alle Arten von Mikroorganismen wirksam  
sein, und es soll unabhängig vom pH-Wert wirken. Das Konservierungsmittel  
15 soll sich zudem möglichst ohne einen zusätzlichen Verfahrensschritt auf die  
Innen- und/oder Außenseite der Hülle aufbringen lassen. Vorzugsweise soll es  
sich kombinieren lassen mit Mitteln, die die Schälbarkeit verbessern und mit  
diesen zusammen aufgetragen werden können.

20 Gelöst wird die Aufgabe durch den Einsatz von *para*-Hydroxy-benzoesäure-  
alkylestern und/oder deren Salzen. Dabei wurde gefunden, daß die anti-  
mikrobielle Wirksamkeit mit der Kettenlänge im Alkylteil ansteigt. *para*-Hydroxy-  
benzoesäurebutylester sind also wirksamer als der entsprechende Ethylester  
und dieser wiederum ist wirksamer als der Methylester.

25 Gegenstand der Erfindung ist demgemäß eine füllfertig vorbefeuchtete, anti-  
mikrobiell ausgerüstete, schlauchförmige, ein- oder mehrschichtige Nahrungs-  
mittelhülle auf Polymerbasis, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie als anti-  
mikrobiell wirksamen Bestandteil einen *para*-Hydroxy-benzoesäure-alkylester  
30 und/oder ein Salz davon enthält.

Der *para*-Hydroxy-benzoesäurealkylester bzw. dessen Salz (beide nachfolgend auch als PHB-Ester abgekürzt) enthält zweckmäßig 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 6, besonders bevorzugt 2 bis 5 Kohlenstoffatome im Alkylteil, wobei der Alkylteil allgemein nicht verzweigt ist. Das genannte Salz ist bevorzugt ein Kalium- oder Natriumsalz. Anders als die meisten Konservierungsmittel sind die PHB-Ester praktisch unabhängig vom pH-Wert antimikrobiell wirksam, d.h. sie wirken im saurem wie auch in alkalischem Milieu gegen Pilze, Hefen und Bakterien (*E. coli*, Salmonellen, Staphylokokken u.a.). Die antimikrobiellen Eigenschaften werden auf eine Wechselwirkung mit der Zellmembran und den Proteinen in der Zelle der Mikroorganismen zurückgeführt. Dabei werden die Lipid-Membranen durchdrungen und geschädigt.

Der PHB-Ester ist gegebenenfalls kombiniert mit anderen antimikrobiell wirksamen Mitteln. Das sind insbesondere organische Säuren, wie Ameisensäure, Propionsäure oder Sorbinsäure sowie deren Salze, wie Natrium- oder Kaliumsorbat. Da die Sorbate keine fungicide Wirkung haben, sondern nur die undissoziierte Sorbinsäure selbst, ist der pH-Wert der Lösung durch Zusatz von Milchsäure, die selbst biocide Eigenschaften hat, oder andere milde organische Säuren so weit abzusenken, daß ausreichend Sorbinsäure vorliegt. Der pH-Wert sollte dazu auf weniger als 6 eingestellt werden. Dabei muß allerdings das Ausfallen von Sorbinsäure verhindert werden. Antimikrobiell wirksam sind daneben Substanzen, die die Wasseraktivität vermindern, d.h. den  $a_w$ -Wert senken. Das sind insbesondere mehrwertige aliphatische Alkohole, wie Glycerin oder Propandiol. Der Begriff „antimikrobiell“ steht in der vorliegenden Anmeldung für baktericid, bakteriostatisch, fungicid und/oder fungistatisch. Als zusätzliche baktericide Substanz bietet sich insbesondere das 1,2-Benzoisothiazolin-3-on an.

In der zum Vorbefeuchten verwendeten Lösung beträgt der Anteil aller antimikrobiellen Mittel zusammen allgemein etwa 0,1 und 8 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%.

Der PHB-Ester wird zweckmäßig in einem Schritt mit dem zur Vorbefeuchtung dienenden Wasser auf die Innen- und/oder Außenseite der Schlauchfolie aufgebracht. In einer besonders einfachen Ausführungsform wird eine wäßrige Lösung aufgesprüht, die den oder die Konservierungsstoff(e) und gegebenenfalls weitere Bestandteile enthält. Eine Außenpräparation ist auch durch Hindurchleiten der (flachgelegten) Hülle durch eine Tränkwanne oder durch Außenbesprühen vor dem Konfektionieren möglich. Die Innenpräparation erfolgt allgemein mit Hilfe eines Sprühdorns beim Raffén der Hülle. Das Aufbringen der Vorbefeuchtungslösung auf die Innen- und die Außenseite ist besonders bei solchen mehrschichtigen Hüllen sinnvoll, die im Inneren wasserdampfsperrende Schichten aufweisen.

Die zur Vorwässerung für füllfertige Raupen eingesetzte wäßrige Zusammensetzung kann darüber hinaus Komponenten enthalten, die die Hülle leicht schälbar machen (Easy-peel-Präparation). Aber nicht für jede Anwendung ist eine leichte Schälbarkeit gewünscht. Häufig wird sogar eine stärkere Bräthftung gefordert, um Geleeabsatz zu verhindern.

Gemäß der vorliegenden Erfindung werden vor allem Nahrungsmittelhüllen auf Basis von Polyamid füllfertig vorbereuchtet sowie solche, die Polyamid in wenigstens einer Schicht enthalten. Das Polyamid ist in der Regel aliphatisches und/oder teilaromatisches Polyamid. Das aliphatische Polyamid ist bevorzugt ein lineares aliphatisches Polyamid, wie PA 6, PA 11 oder PA 12 oder ein lineares aliphatisches Copolyamid, wie PA 6.66, PA 6.9, PA 6.10, PA 6.11 oder PA 6.12. Mischungen von Polyamiden und Copolyamiden sind ebenfalls verwendbar. Die mehrschichtigen Hüllen enthalten allgemein neben mindestens einer PA-Schicht, die die äußere und/oder innere Oberfläche der Hülle bildet, noch mindestens eine wasserdampfsperrende Schicht. Diese besteht vorzugsweise aus Polyolefin(en), wie Polyethylen, Polypropylen, Polybutylen sowie die Copolymere aus Ethylen und/oder Propylen und  $\alpha$ -Olefinen mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen. Die Polyolefine können endgruppenmodifiziert sein um

die Haftung an angrenzende Schichten, insbesondere an Polyamidschichten, zu verbessern. Weitere Schichten können vorhanden sein, insbesondere Haftschichten zwischen PA- und Polyolefin(PO)-Schichten.

5 Polyamidhüllen bzw. Polyamidschichten nehmen im Querschnittinneren bis zu etwa 6 Gew.-% Wasser auf, d. h. das Wasser ist ein Quellmittel für Polyamide. Da die Diffusion zeitabhängig ist, wird die Vorwässerungslösung im Überschuß auf die Oberfläche aufgebracht. Die Auftragsmenge an wäßriger Lösung sollte zwischen 10 und 150 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 100 Gew.-%, betragen,  
10 jeweils bezogen auf das Schlauchgewicht. Um eine gleichmäßige Präparation zu gewährleisten, ist ein zu rasches Abfließen der Lösung zu verhindern, d. h. es ist durch die Zusammensetzung dafür zu sorgen, daß die zum Vorbe-  
feuchten verwendete Flüssigkeit auf der Oberfläche "festgehalten" wird. Das läßt sich beispielsweise durch Erhöhung der Viskosität oder durch Zusatz einer  
15 Ölemulsion erreichen. Zur Viskositätserhöhung kommen vor allem mehrwertige Alkohole, wie Glycerin oder Sorbit, daneben auch Polyacrylsäuren oder andere Verdickungsmittel in Frage; als Öle sind vor allem natürliche fette Öle, wie Olivenöl, Rapsöl oder Sonnenblumenöl, aber auch synthetische Triglyceride (erhältlich beispielsweise unter der Bezeichnung ®Softenol) geeignet. Sie  
20 können der Präparationslösung in einer Konzentration von 1 bis 40 %, vorzugsweise 2 bis 15 % zugesetzt sein. Die Viskosität wird zweckmäßig so eingestellt, daß die Lösung problemlos aufgesprüht werden kann.

Die Vorwässerung innen läßt sich mit einer Easy-peel-Präparation zur Verbes-  
25 serung der Schälbarkeit kombinieren, indem die Präparationslösung, die schon eine Ölemulsion enthält, mit den bekannten Easy-peel-Wirkkomponenten versetzt wird. Dafür bieten sich vor allem Cellulose- und Stärkederivate, Alginate und Chitosan an. Sie werden in einer Konzentration von 0,1 bis 8 %, vorzugsweise 0,5 bis 2,5 %, eingesetzt. Bei höheren Konzentrationen sind  
30 entsprechend niedrigviskose Typen, z. B. Carboxymethyl-methyl-, Hydroxyethyl-, Methyl-hydroxyethyl-Cellulose-10, -20 oder -30 anzuwenden.

Die innen und/oder außen mit der Befeuchtungslösung präparierten Hüllen werden vor der weiteren Verarbeitung zweckmäßig 1 bis 2 Wochen lang gelagert, um eine gleichmäßige Diffusion in den Querschnitt der Hüllen und somit eine störungsfreie Verarbeitung zu gewährleisten.

5

Die Vorwässerung von Hüllen auf Polymerbasis war vor allem innen bisher für nicht möglich gehalten worden. Mit diesem einfachen Verfahrensschritt vor der Konfektionierung gelingt das nun ohne zusätzlichen Aufwand. Durch diesen einen Schritt, d.h. durch das Aufbringen der Präparationslösung, wird die Hülle gleichzeitig vorgewässert und konserviert, gegebenenfalls auch leicht schälbar eingestellt.

10

Diese Präparation ist unter hygienischen Bedingungen möglich, was bei längerem Wässern der Raupen oder Abschnitte in den Verarbeitungsbetrieben keineswegs garantiert ist.

15

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Illustration der Erfindung. Prozente sind darin Gewichtsprozente, soweit nicht anders angegeben oder aus dem Zusammenhang ersichtlich.

20

#### Beispiel 1

Ein biaxial verstreckter, dreischichtiger Schlauch mit einem Polyamid/Polyethylen/Polyamid-Aufbau und einem Durchmesser von 90 mm (= Kaliber 90) wurde beim Raffern mit einer Lösung folgender Zusammensetzung innen und außen besprüht:

25

94,50 l	Wasser
2,00 kg	<i>para</i> -Hydroxy-benzoesäuremethylester, Na-Salz
3,50 kg	Glycerin

30



Die Sprühmenge wurde so eingestellt, daß die Gewichtszunahme des Schlauches ca. 35 % betrug.

5 Nach zweiwöchiger Lagerung der Raupen war ausreichend Wasser in die PA-Schichten diffundiert, so daß ein problemloses und faltenfreies Füllen möglich war. Die Raupen waren ohne Schimmel- oder Bakterienbefall beliebig lange lagerfähig.

#### Beispiel 2

10 Ein einschichtiger, verstreckter PA-Schlauch vom Kaliber 60 wurde beim Raffén mit folgender Lösung innen und außen besprüht:

	91,50 l	Wasser
	2,00 kg	Propan-1,2-diol
15	0,50 kg	<i>para</i> -Hydroxy-benzoesäurepropylester, Na-Salz

20 Die Sprühmenge wurde so eingestellt, daß die Gewichtszunahme des Schlauches ca. 40 % betrug. Die so hergestellten Raupen waren ohne zusätzliches Wässern faltenfrei füllbar; Schimmel- oder Bakterienbefall wurde auch nach längerer Lagerdauer (mehrere Monate) nicht beobachtet.

#### Beispiel 3

25 Ein unverstreckter Polyamidschlauch (UPA) vom Kaliber 105 wurde für die wässerungsfreie Verarbeitung beim Raffén innen und außen mit folgender Lösung besprüht:

	88,00 l	Wasser,
	1,0 kg	<i>para</i> -Hydroxy-benzoesäuremethylester,
	1,0 kg	<i>para</i> -Hydroxy-benzoesäurepropylester, Na-Salz und
30	10,0 kg	Triglycerid (®Softenol)-Emulsion (50 %ig in Wasser).

Die Sprühmenge war so eingestellt, daß die Gewichtszunahme des Schlauches ca. 32 % betrug (gleiche Menge innen und außen).

5 Die Raupen waren praktisch unbegrenzt lagerfähig. Sie ließen sich ohne weiteres Wässern faltenfrei füllen.

#### Beispiel 4

10 Eine biaxial verstreckte, dreischichtige, schlauchförmige Hülle mit einem Polyamid/Polyethylen/Polyamid-Aufbau (@Nalobar der Kalle GmbH & Co. KG) vom Kaliber 60 wurde auf der Außenseite mit einer Lösung gemäß Beispiel 2 und auf der Innenseite mit folgender Lösung besprüht

15 97,30 l Wasser,  
2,0 kg Carboxymethylcellulose (@Tylose C30 der Clariant Deutschland GmbH),  
2,0 kg einer 50 %igen wäßrigen Triglycerid-Emulsion (@Softenol),  
2,0 kg para-Hydroxy-benzoesäuremethylester, Na-Salz und  
0,4 kg Lecithin.

20

25 Die Sprühmenge wurde so eingestellt, daß die Gewichtszunahme des Schlauches ca. 42 % betrug. Die aus dem Schlauch hergestellten Raupen wurden dann mit einer wasserdampfdichten Folie umgeben und mehrere Monate lang gelagert. Nach der Lagerung war kein Schimmel- oder Bakterienbefall nachweisbar. Von den damit hergestellten Würsten ließ sich die Hülle leicht abschälen.

#### Beispiel 5

30 Ein biaxial verstreckter, dreischichtiger Schlauch mit einem Polyamid/Polyethylen/Polyamid-Aufbau (@Nalobar) vom Kaliber 60 wurde durch eine Tränkwanne

- 10 -

geführt, in der sich eine Lösung gemäß Beispiel 2 befand. Beim Raffen wurde der Schlauch dann auf der Außenseite mit Paraffinöl und auf der Innenseite mit folgender Lösung

5	97,30 l	Wasser,
	2,0 kg	Carboxymethylcellulose (®Tylose C30 der Clariant Deutschland GmbH),
	2,0 kg	einer 50 %igen wäßrigen Triglycerid-Emulsion (®Softenol),
	2,0 kg	<i>para</i> -Hydroxy-benzoesäurepropylester, Na-Salz und
10	0,4 kg	eines Diketens mit geradkettigen (C <sub>14</sub> -C <sub>20</sub> )Alkylresten (®Aquapel)

besprüht.

15 Die Sprühmenge wurde so eingestellt, daß die Gewichtszunahme des Schlauches ca. 36 % betrug. Die aus dem Schlauch hergestellten Raupen wurden dann mit einer wasserdampfdichten Folie umgeben und mehrere Monate lang gelagert. Nach der Lagerung war kein Schimmel- oder Bakterienbefall nachweisbar. Von den damit hergestellten Würsten ließ sich die Hülle leicht und ohne anhaftende Brätreste abschälen.

20

Patentansprüche

- 5 1. Füllfertig vorbefeuchtete, antimikrobiell ausgerüstete, schlauchförmige, ein- oder mehrschichtige Nahrungsmittelhülle auf Polymerbasis, dadurch gekennzeichnet, daß sie als antimikrobiell wirksamen Bestandteil ein *para*-Hydroxy-benzoesäure-alkylester und/oder ein Salz davon enthält.
- 10 2. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der *para*-Hydroxy-benzoesäurealkylester bzw. dessen Salz 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 6, besonders bevorzugt 2 bis 5, Kohlenstoffatome im Alkylteil enthält.
- 15 3. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der *para*-Hydroxy-benzoesäurealkylester und/oder dessen Salz kombiniert ist mit mindestens einem anderen antimikrobiell wirksamen Mittel.
- 20 4. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das andere antimikrobiell wirksame Mittel ein Mittel ist, das die Wasseraktivität, d.h. den  $a_w$ -Wert, vermindert.
- 25 5. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel, das die Wasseraktivität vermindert, Glycerin oder Propandiol ist.
6. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf ihrer Innenseite mit mindestens einer Komponente imprägniert ist, die die Schälbarkeit verbessert.

7. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente, die die Schälbarkeit verbessert, ein Cellulose- oder Stärke-derivat, ein Alginate oder Chitosan ist.

5 8. Verfahren zur Herstellung der Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Hülle mit einer wäßrigen Lösung vorbefeuchtet wird, in der der Anteil aller antimikrobiellen Mittel zusammen 0,1 und 8 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2 Gew.-%, beträgt.

10

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der *para*-Hydroxybenzoesäurealkylester und/oder dessen Salz in einem Schritt mit dem zur Vorbefeuchtung dienenden Wasser auf die Innen- und/oder Außenseite der Schlauchfolie aufgebracht wird.

15

10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung aufgesprüht wird.

20

11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung mit Hilfe eines Sprühdorns beim Raffén der Hülle auf deren Innenseite aufgebracht wird.

25

12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung mindestens eine Komponente enthält, die die Hülle leicht schälbar macht.

30

13. Verwendung der Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 als künstliche Wursthülle.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No

PCT/EP 03/07586

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 A22C13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 190 630 A (TEEPAK, INC.) 13 August 1986 (1986-08-13) page 4, paragraph 2 - paragraph 3 page 13, paragraph 2 - paragraph 3 page 14, paragraph 2 - page 15, paragraph 1 page 17, paragraph 2 - page 18, paragraph 1; claims 1-37	1
Y	DE 196 25 094 A (KALLE NALO GMBH) 2 January 1998 (1998-01-02) page 3, line 13 - page 4, line 35 page 4, line 47 - line 56; claims 1-19	1-13
Y	US 3 864 499 A (A. F. TURBAK) 4 February 1975 (1975-02-04) column 3, line 59 - column 4, line 7 column 4, line 18 - column 5, line 48; claims 1-22	1-13

---  
-/-

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 November 2003

Date of mailing of the international search report

26/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Permentier, W

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No

PCT/EP 03/07586

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 98 14073 A (DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 9 April 1998 (1998-04-09) page 7, line 1 - line 20 page 9, line 28 -page 10, line 26; claims 1-6	1-13
Y	EP 0 502 431 A (HOECHST AG) 9 September 1992 (1992-09-09) column 1, line 26 -column 2, line 23 column 2, line 44 -column 4, line 13; claims 1-9	1-13
A	DE 32 40 847 A (HOECHST AG) 10 May 1984 (1984-05-10) claims 1-6	1
A	US 3 617 312 A (H. J. ROSE) 2 November 1971 (1971-11-02) column 3, line 18 - line 36 column 3, line 73 -column 4, line 20; claims 1,2	1
A	GB 2 117 216 A (UCC) 12 October 1983 (1983-10-12) claims 1-12	1
A	EP 1 013 173 A (WOLFF WALSRODE AG) 28 June 2000 (2000-06-28) cited in the application claims 1-11	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Application No  
 PCT/EP 03/07586

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 190630	A	13-08-1986	US 4664861 A	12-05-1987
			AT 68944 T	15-11-1991
			AU 574258 B2	30-06-1988
			AU 5282286 A	07-08-1986
			CA 1288998 C	17-09-1991
			DE 3682216 D1	05-12-1991
			DK 50886 A	05-08-1986
			EP 0190630 A1	13-08-1986
			FI 860411 A	05-08-1986
			JP 1700053 C	14-10-1992
			JP 3061415 B	19-09-1991
			JP 61181363 A	14-08-1986
DE 19625094	A	02-01-1998	DE 19625094 A1	02-01-1998
			AT 246452 T	15-08-2003
			DE 59710529 D1	11-09-2003
			EP 0815732 A2	07-01-1998
			JP 10094360 A	14-04-1998
			US 5928738 A	27-07-1999
US 3864499	A	04-02-1975	NONE	
WO 9814073	A	09-04-1998	AU 716735 B2	02-03-2000
			AU 4599397 A	24-04-1998
			DE 69718489 D1	20-02-2003
			DE 69718489 T2	30-10-2003
			EP 0929238 A2	21-07-1999
			WO 9814073 A2	09-04-1998
EP 502431	A	09-09-1992	DE 4121068 A1	10-09-1992
			AT 121904 T	15-05-1995
			BR 9200776 A	17-11-1992
			CA 2062431 A1	08-09-1992
			DE 59202057 D1	08-06-1995
			DK 502431 T3	02-10-1995
			EP 0502431 A1	09-09-1992
			ES 2072646 T3	16-07-1995
			FI 920971 A	08-09-1992
			HU 67546 A2	28-04-1995
			JP 5095755 A	20-04-1993
			MX 9201032 A1	01-12-1993
			US 5358784 A	25-10-1994
DE 3240847	A	10-05-1984	DE 3240847 A1	10-05-1984
US 3617312	A	02-11-1971	NONE	
GB 2117216	A	12-10-1983	US 4409251 A	11-10-1983
			AR 229072 A1	31-05-1983
			AT 379938 B	10-03-1986
			AT 104283 A	15-08-1985
			AU 547085 B2	03-10-1985
			AU 1278283 A	29-09-1983
			BE 896259 A1	26-09-1983
			BR 8301352 A	29-11-1983
			CA 1186173 A1	30-04-1985
			CH 654269 A5	14-02-1986
			DE 3310707 A1	06-10-1983



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No

PCT/EP 03/07586

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2117216	A	DK 98683 A ,B,	26-09-1983
		ES 8403283 A1	16-06-1984
		FI 830925 A ,B	26-09-1983
		FR 2523814 A1	30-09-1983
		IT 1160544 B	11-03-1987
		JP 1637665 C	31-01-1992
		JP 3000969 B	09-01-1991
		JP 58170426 A	07-10-1983
		MX 160672 A	06-04-1990
		NL 8301047 A	17-10-1983
		NO 830881 A ,B,	26-09-1983
		PH 17835 A	07-01-1985
		PT 76438 A ,B	01-04-1983
		SE 458737 B	08-05-1989
		SE 8301636 A	26-09-1983
		ZA 8301187 A	30-11-1983
EP 1013173	A	28-06-2000	
		DE 19860142 A1	29-06-2000
		EP 1013173 A1	28-06-2000
		JP 2000189044 A	11-07-2000

# INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

tion Aktenzeichen

PCT/EP 03/07586

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 A22C13/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A22C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 190 630 A (TEEPAK, INC.) 13. August 1986 (1986-08-13) Seite 4, Absatz 2 - Absatz 3 Seite 13, Absatz 2 - Absatz 3 Seite 14, Absatz 2 - Seite 15, Absatz 1 Seite 17, Absatz 2 - Seite 18, Absatz 1; Ansprüche 1-37	1
Y	DE 196 25 094 A (KALLE NALO GMBH) 2. Januar 1998 (1998-01-02) Seite 3, Zeile 13 - Seite 4, Zeile 35 Seite 4, Zeile 47 - Zeile 56; Ansprüche 1-19	1-13
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. November 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/11/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Permentier, W

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 3 864 499 A (A. F. TURBAK) 4. Februar 1975 (1975-02-04) Spalte 3, Zeile 59 - Spalte 4, Zeile 7 Spalte 4, Zeile 18 - Spalte 5, Zeile 48; Ansprüche 1-22 ---	1-13
Y	WO 98 14073 A (DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 9. April 1998 (1998-04-09) Seite 7, Zeile 1 - Zeile 20 Seite 9, Zeile 28 - Seite 10, Zeile 26; Ansprüche 1-6 ---	1-13
Y	EP 0 502 431 A (HOECHST AG) 9. September 1992 (1992-09-09) Spalte 1, Zeile 26 - Spalte 2, Zeile 23 Spalte 2, Zeile 44 - Spalte 4, Zeile 13; Ansprüche 1-9 ---	1-13
A	DE 32 40 847 A (HOECHST AG) 10. Mai 1984 (1984-05-10) Ansprüche 1-6 ---	1
A	US 3 617 312 A (H. J. ROSE) 2. November 1971 (1971-11-02) Spalte 3, Zeile 18 - Zeile 36 Spalte 3, Zeile 73 - Spalte 4, Zeile 20; Ansprüche 1,2 ---	1
A	GB 2 117 216 A (UCC) 12. Oktober 1983 (1983-10-12) Ansprüche 1-12 ---	1
A	EP 1 013 173 A (WOLFF WALSRÖDE AG) 28. Juni 2000 (2000-06-28) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-11 -----	1

# INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

ionals Aktenzeichen  
PCT/EP 03/07586

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 190630	A	13-08-1986	US 4664861 A	12-05-1987
			AT 68944 T	15-11-1991
			AU 574258 B2	30-06-1988
			AU 5282286 A	07-08-1986
			CA 1288998 C	17-09-1991
			DE 3682216 D1	05-12-1991
			DK 50886 A	05-08-1986
			EP 0190630 A1	13-08-1986
			FI 860411 A	05-08-1986
			JP 1700053 C	14-10-1992
			JP 3061415 B	19-09-1991
			JP 61181363 A	14-08-1986
DE 19625094	A	02-01-1998	DE 19625094 A1	02-01-1998
			AT 246452 T	15-08-2003
			DE 59710529 D1	11-09-2003
			EP 0815732 A2	07-01-1998
			JP 10094360 A	14-04-1998
			US 5928738 A	27-07-1999
US 3864499	A	04-02-1975	KEINE	
WO 9814073	A	09-04-1998	AU 716735 B2	02-03-2000
			AU 4599397 A	24-04-1998
			DE 69718489 D1	20-02-2003
			DE 69718489 T2	30-10-2003
			EP 0929238 A2	21-07-1999
			WO 9814073 A2	09-04-1998
EP 502431	A	09-09-1992	DE 4121068 A1	10-09-1992
			AT 121904 T	15-05-1995
			BR 9200776 A	17-11-1992
			CA 2062431 A1	08-09-1992
			DE 59202057 D1	08-06-1995
			DK 502431 T3	02-10-1995
			EP 0502431 A1	09-09-1992
			ES 2072646 T3	16-07-1995
			FI 920971 A	08-09-1992
			HU 67546 A2	28-04-1995
			JP 5095755 A	20-04-1993
			MX 9201032 A1	01-12-1993
			US 5358784 A	25-10-1994
DE 3240847	A	10-05-1984	DE 3240847 A1	10-05-1984
US 3617312	A	02-11-1971	KEINE	
GB 2117216	A	12-10-1983	US 4409251 A	11-10-1983
			AR 229072 A1	31-05-1983
			AT 379938 B	10-03-1986
			AT 104283 A	15-08-1985
			AU 547085 B2	03-10-1985
			AU 1278283 A	29-09-1983
			BE 896259 A1	26-09-1983
			BR 8301352 A	29-11-1983
			CA 1186173 A1	30-04-1985
			CH 654269 A5	14-02-1986
			DE 3310707 A1	06-10-1983

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Aktenzeichen

PCT/EP 03/07586

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2117216 A		DK 98683 A ,B,	26-09-1983
		ES 8403283 A1	16-06-1984
		FI 830925 A ,B	26-09-1983
		FR 2523814 A1	30-09-1983
		IT 1160544 B	11-03-1987
		JP 1637665 C	31-01-1992
		JP 3000969 B	09-01-1991
		JP 58170426 A	07-10-1983
		MX 160672 A	06-04-1990
		NL 8301047 A	17-10-1983
		NO 830881 A ,B,	26-09-1983
		PH 17835 A	07-01-1985
		PT 76438 A ,B	01-04-1983
		SE 458737 B	08-05-1989
		SE 8301636 A	26-09-1983
		ZA 8301187 A	30-11-1983
EP 1013173 A	28-06-2000	DE 19860142 A1	29-06-2000
		EP 1013173 A1	28-06-2000
		JP 2000189044 A	11-07-2000